

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019219

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-430765
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.2004

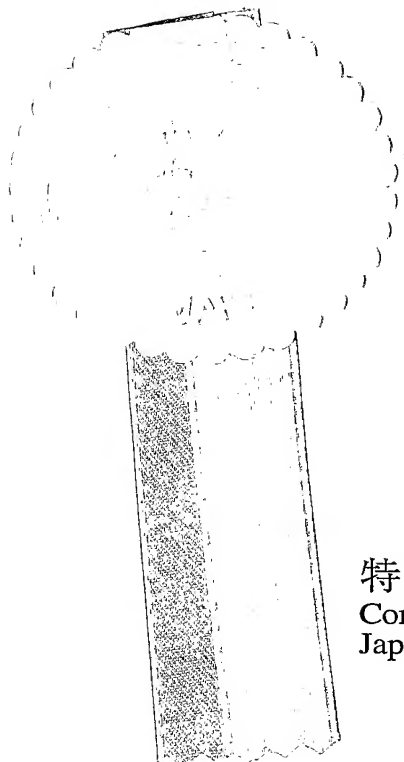
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 0 7 6 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 3 0 7 6 5]

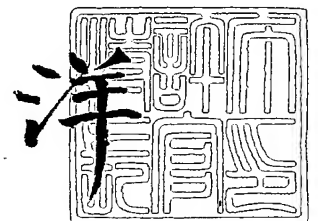
出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 2 月 1 0 日

小 川



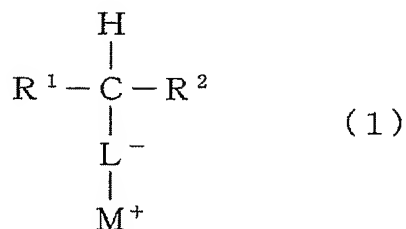
【書類名】 特許願
【整理番号】 JP-14364
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08F214/18
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 大塚 正男
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 徳野 敏
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作
 所内
 【氏名】 中井 勝也
【特許出願人】
 【識別番号】 000002853
 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065226
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太
 【電話番号】 06-6943-8922
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098257
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐木 啓二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117112
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 秋山 文男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001627
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0315433

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくとも一種のフルオロオレフィンを含むフルオロポリマーの製造方法であって、式（1）：

【化 1】



（式中、 R^1 および R^2 は合計炭素数 2 ～ 2 5 のアルキル基またはアルケニル基であって、それぞれ同じであっても異なってもよく、 L^- は SO_3^- または COO^- であらわされる基であり、 M^+ は 1 価のカチオンである）で示される界面活性剤の存在下で、乳化重合を行なうことからなるフルオロポリマーの製造方法。

【請求項 2】

前記合計炭素数が 1 0 ～ 2 0 である請求項 1 のフルオロポリマーの製造方法。

【請求項 3】

乳化重合が、シード粒子の製造重合である請求項 1 または 2 記載のフルオロポリマーの製造方法。

【請求項 4】

フルオロオレフィンが 1， 1 - ジフルオロエチレンである請求項 1、 2 または 3 記載のフルオロポリマーの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】フルオロポリマーの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、少量の界面活性剤の存在下で、生産効率よく、乳化重合を行なうことができるフルオロポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマーは、その卓越した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、過酷な条件下で使用されるシール材などの原料として、自動車工業、半導体工業、化学工業等の広い産業分野において使用されている。

【0003】

これらのフルオロポリマーの製造は、フルオロオレフィンを乳化重合または懸濁重合することにより行なわれている。通常、乳化重合では界面活性剤が使用されるが、界面活性剤の使用量が多くなるほど、乳化重合の初期に生成する重合体粒子の数が増え、その重合速度は早くなり、フルオロポリマーの生産効率が向上する。しかし、界面活性剤を多量に使用した場合、界面活性剤が得られたフルオロポリマーの耐水性などの諸物性を低下させる傾向にある。そのため、従来から、少量の界面活性剤の存在下で、効率よく重合ができ、かつ、フルオロポリマーの諸物性に悪影響を与えないフルオロポリマーの製造方法の開発が望まれていた。

【0004】

このような、状況下、フルオロポリマーの乳化重合で一般的に使用されている、高価な、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの代替を目的として、直鎖の脂肪族スルホン酸塩系の界面活性剤を使用して、フルオロポリマーの製造が行なわれている（たとえば、特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】米国特許第6512063号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、少量の界面活性剤の存在下で、生産効率よく、乳化重合を行なうことができるフルオロポリマーの製造方法に関する。

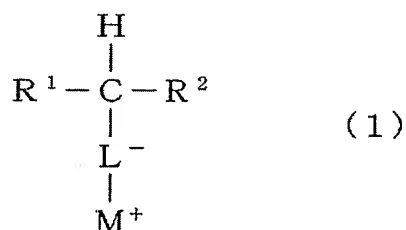
【課題を解決するための手段】

【0007】

少なくとも一種のフルオロオレフィンを含むフルオロポリマーの製造方法であって、式(1)：

【0008】

【化1】



【0009】

(式中、 R^1 および R^2 は合計炭素数2～25のアルキル基またはアルケニル基であって、それぞれ同じであっても異なってもよく、 L^- は SO_3^- または COO^- であらわされる基であり、 M^+ は1価のカチオンである)で示される界面活性剤の存在下で、乳化重合を

行なうことからなるフルオロポリマーの製造方法に関する。

【0010】

前記合計炭素数は、10～20であることが好ましい。

【0011】

乳化重合は、シード粒子の製造重合であることが好ましい。

【0012】

フルオロオレフィン、1, 1-ジフルオロエチレンであることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、少量の界面活性剤の存在下で、生産効率よく、乳化重合を行なうことができ、かつ、界面活性剤により耐水性などの諸物性を低下させることなく、フルオロポリマーを製造することができる。

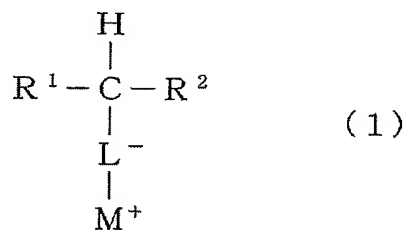
【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、少なくとも一種のフルオロオレフィンを含むフルオロポリマーの製造方法であって、式(1)：

【0015】

【化2】



【0016】

(式中、 R^1 および R^2 は合計炭素数2～25のアルキル基またはアルケニル基であって、それぞれ同じであっても異なってもよく、 L^- は SO_3^- または COO^- であらわされる基であり、 M^+ は1価のカチオンである)で示される界面活性剤の存在下で、乳化重合を行なうことからなるフルオロポリマーの製造方法に関する。

【0017】

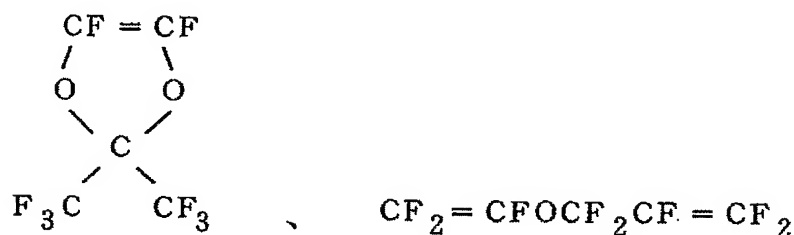
フルオロオレフィンとしては、特に限定されないが、本発明において、フルオロポリマーとしては、二種以上のフルオロオレフィンモノマーの共重合体、またはフルオロオレフィンモノマーと非フルオロオレフィンモノマーの共重合体などが採用できる。

【0018】

フルオロオレフィンモノマーとしては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)、

【0019】

【化3】



【0020】

などのパーフルオロオレフィンモノマー；クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、1, 1-ジフルオロエチレン(VdF)、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフル

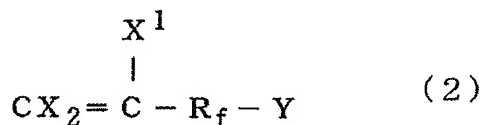
オロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどの非パーフルオロオレフィンモノマーがあげられる。PAVEとしてはパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）などがあげられる。

【0021】

また、官能基含有フルオロオレフィンモノマーも使用できる。官能基含有フルオロオレフィンとしては、たとえば式（2）：

【0022】

【化4】



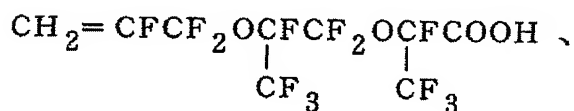
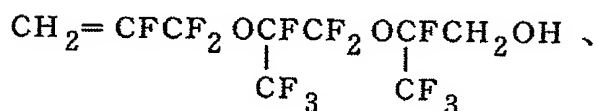
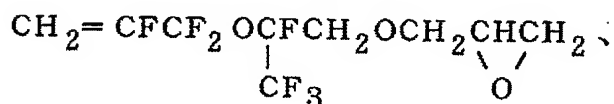
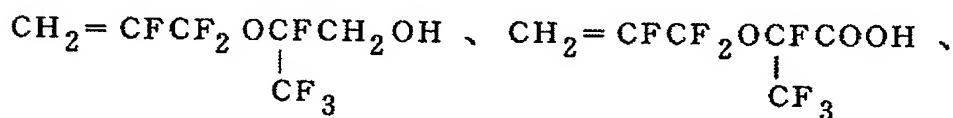
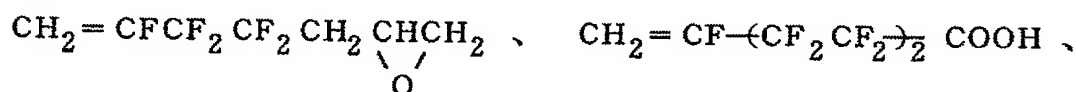
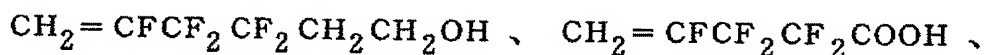
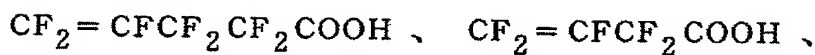
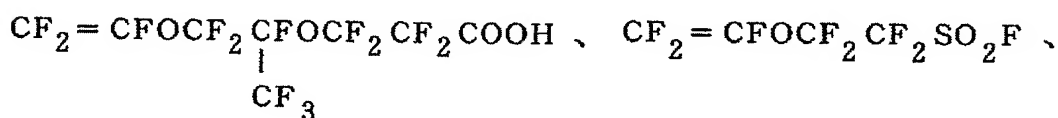
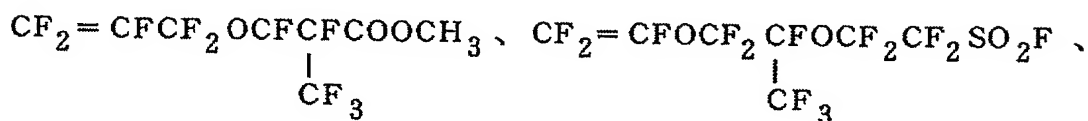
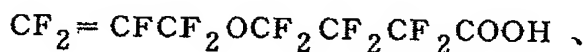
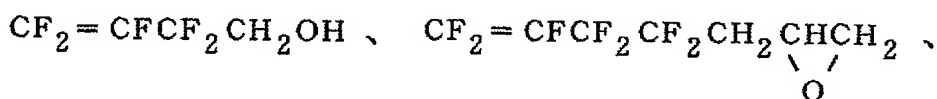
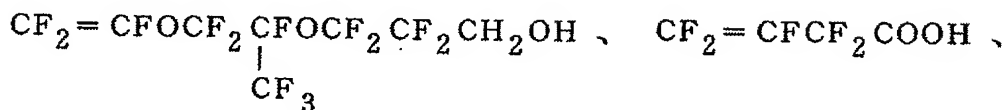
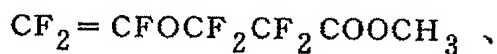
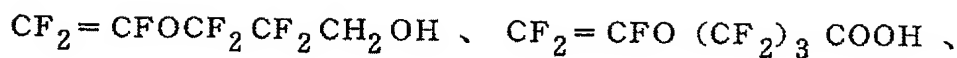
【0023】

（式中、Yは-OH、-COOH、-SO₂F、-SO₃M（Mは水素、NH₄基またはアルカリ金属）、カルボン酸塩、カルボキシエステル基、エポキシ基またはニトリル基、XおよびX¹は同じかまたは異なりいずれも水素原子またはフッ素原子、R_fは炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含有する2価の含フッ素アルキレン基を表わす）

があげられ、具体例としては、たとえば

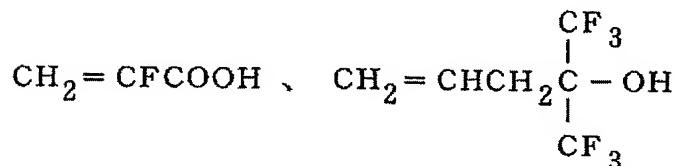
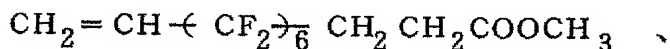
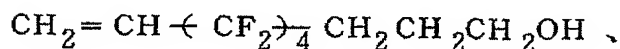
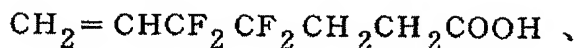
【0024】

【化5】



【0025】

【化6】



【0026】

などがあげられる。

【0027】

そのほか、非パーフルオロオレフィンモノマーとしてヨウ素含有モノマー、たとえば特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ(6,6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン)、パーフルオロ(5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン)などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も共重合できる。

【0028】

非フルオロオレフィンモノマーとしては、たとえばエチレン(ET)、プロピレン、ブテン、ペンテンなどの炭素数2~10の α -オレフィンモノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキル基が炭素数1~20であるアルキルビニルエーテルなどがあげられる。なかでも、1,1-ジフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンからなる共重合体、または1,1-ジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンからなる共重合体であることが、フルオロポリマーを製造する目的において好ましい。

【0029】

また、このとき得られるフルオロポリマーの組成は、前記1,1-ジフルオロエチレン：ヘキサフルオロプロピレンがモル比で100：0~50：50であることが好ましく、より好ましくは90：10~60：40であり、かつテトラフルオロエチレンが0~40モル%を含むことが好ましく、0~30モル%がより好ましい。

【0030】

本発明では、前記式(1)で示される界面活性剤の存在下で乳化重合を行なう。

【0031】

R^1 および R^2 は、直鎖のアルキル基またはアルケニル基であってもよく、分岐を有するアルキル基またはアルケニル基であってもよい。

【0032】

R^1 および R^2 は合計炭素数2~25であるが、5~20が好ましく、10~20がより好ましい。この様な界面活性剤は、クラリアントジャパン(株)からHostapur SAS 93として入手できる。 R^1 および R^2 の合計炭素数が25を超えると、水に溶解し難く、水相中の濃度が上げられなくなる傾向にある。

【0033】

R^1 および R^2 の具体例としては、フッ素を含まない、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基があげられる。

【0034】

L⁻はSO₃⁻またはCOO⁻であるが、SO₃⁻であることが、乳化分散体を凝析し得られたポリマー中に界面活性剤が残留しても、乾燥時、あるいは加熱時に分解しがたい点でより好ましい。

【0035】

1価のカチオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、アンモニウムイオンがあげられるが、経済的観点から、ナトリウムイオン、アンモニウムイオンが好ましい。

【0036】

式(1)で示される界面活性剤の使用量は、水の全量に対し、100～9000ppmが好ましく、500～5000ppmがより好ましい。前記界面活性剤の使用量が、100ppm未満であると、界面活性剤としての効果が少なく、発生粒子数が少なくなり、9000ppmを超えると、界面活性剤に起因する乳化分散体の凝集が発生する傾向にある。

【0037】

また、前記界面活性剤は、他の界面活性剤と併用してもよい。

【0038】

併用できる、界面活性剤としては、F(CF₂)₇COOM、F(CF₂)₈COOM、CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOM、CF₃CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOM、CF₃OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOM、H(CF₂CF₂)₂CH₂OCF(CF₃)COOM、H(CF₂)₆COOM、H(CF₂)₇COOM、H(CF₂)₈COOM、C₆F₁₃CH₂CH₂SO₃M、F(CF₂CF₂)₂CH₂CH₂SO₃M、F(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂SO₃M、F(CF₂CF₂)₄CH₂CH₂SO₃M、F(CF₂CF₂)₂CH₂CH₂SO₄M、F(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂SO₄M、F(CF₂CF₂)₄CH₂CH₂SO₄M(Mは一価のカチオン)などの含フッ素界面活性剤、およびCH₃(CH₂)₁₀SO₃M、CH₃(CH₂)₁₁SO₃M、CH₃(CH₂)₁₂SO₃M、CH₃(CH₂)₁₃SO₃M、CH₃(CH₂)₁₄SO₃M、CH₃(CH₂)₁₀SO₄M、CH₃(CH₂)₁₁SO₄M、CH₃(CH₂)₁₂SO₄M、CH₃(CH₂)₁₃SO₄M、CH₃(CH₂)₁₄SO₄M、CH₃(CH₂)₁₀COOM、CH₃(CH₂)₁₁COOM、CH₃(CH₂)₁₂COOM、CH₃(CH₂)₁₃COOM、CH₃(CH₂)₁₄COOM(Mは一価のカチオン)などの炭化水素界面活性剤があげられるがこれらに限定するものではない。

【0039】

本発明の乳化重合法は特に限定されず、公知の方法でよいが、得られた乳化重合体中の界面活性剤が同量であっても、粒子数を多くできる点で、通常の乳化重合に加えて、シード重合の初期すなわちシード粒子の製造に好適に適用することができる。また、シード重合の方法も特に限定されず、公知の方法でよい。

【0040】

攪拌手段としては、たとえばアンカー翼、タービン翼、傾斜翼なども使用できるが、モノマーの拡散とポリマーの分散安定性が良好な点からフルゾーンやマックスブレンドと呼ばれる大型翼による攪拌が好ましい。攪拌装置としては横型攪拌装置でも縦型攪拌装置でもよい。

【0041】

重合温度は特に制限はなく、重合開始剤の種類にしたがって最適な温度が採用される。ただ、高くなりすぎると気相部分でのモノマー密度が容易に低下してしまったり、ポリマーの分岐反応が生じ、目的とする共重合体を得られないことがある。好ましくは40～120℃、さらに好ましくは50～100℃とする。

【0042】

モノマーの供給は連続的であっても逐次供給してもよい。

【0043】

重合開始剤としては、油溶性の過酸化化物も使用できるが、これらの代表的な油溶性開始剤であるジイソプロピルパーオキシジカーボネート (IPP) やジ n -プロピルパーオキシジカーボネート (NPP) などのパーオキシカーボネート類は爆発などの危険性があるうえ、高価であり、しかも重合反応中に重合槽の壁面になどにスケールの付着を生じやすいという問題がある。フルオロポリマーの圧縮永久歪みをよりいっそう低下させるためには、水溶性ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤としては、たとえば過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などが好ましくあげられ、特に過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが好ましい。

【0044】

重合開始剤の添加量は特に限定されないが、重合速度が著しく低下しない程度の量（たとえば数 ppm 対水濃度）以上を、重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は装置面から重合反応熱を除熱できる範囲である。

【0045】

本発明の製造方法において、さらに分子量調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割して添加してもよい。

【0046】

分子量調整剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、モノヨードメタン、1-ヨードメタン、1-ヨードプロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードメタン、1, 3-ジヨードプロパンなどがあげられる。

【0047】

そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲で用いることが好ましい。

【実施例】

【0048】

つぎに本発明について、実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0049】

<分析装置>

ムーニー粘度 (1+10、100℃) は、MOON MV2000E (アルファートクノロジー社 (ALPHA TECHNOLOGIES 社) 製) を用いて、乳化分散体の粒子径は、マイクロトラック UPA (日機装 (株) 製) を用いて、フルオロポリマーの分子量は、GPC (東ソー (株)) を用いて測定した。

【0050】

実施例 1

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤として Hostapur SAS 93 (クラリアントジャパン (株) 製、第二級アルカンスルフォネート Na 塩 ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m)(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)\text{CHSO}_3\text{Na}$, $m+n=14\sim 17$)) を 0.005 g 仕込み、充分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 65 mol % と 1, 1-ジフルオロエチレン (VdF) が 35 mol % からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウォーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 1 時間行なった。

【0051】

重合反応終了後、ウォーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 95.2 nm であつ

た。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 1.63% であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数 (粒子数) を計算すると 2×10^{13} であった。

【0052】

実施例 2

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、Hostapur SAS 93 (クラリアントジャパン (株) 製、第二級アルカンスルフォネート Na 塩 ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m)(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)\text{CHSO}_3\text{Na}$, $m+n=14\sim 17$)) を 0.015 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 65 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 35 mol% からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウォーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 1.67 時間行なった。

【0053】

重合反応終了後、ウォーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 60.8 nm であった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 0.71% であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数 (粒子数) を計算すると 3.4×10^{13} であった。

【0054】

実施例 3

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、Hostapur SAS 93 (クラリアントジャパン (株) 製、第二級アルカンスルフォネート Na 塩 ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m)(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)\text{CHSO}_3\text{Na}$, $m+n=14\sim 17$)) を 0.05 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 65 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 35 mol% からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウォーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 1 時間行なった。

【0055】

重合反応終了後、ウォーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 0.15% であった。

【0056】

実施例 4

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、Hostapur SAS 93 (クラリアントジャパン (株) 製、第二級アルカンスルフォネート Na 塩 ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m)(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)\text{CHSO}_3\text{Na}$, $m+n=14\sim 17$)) を 0.15 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 65 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 35 mol% からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウォーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 1.67 時間行なった。

【0057】

重合反応終了後、ウォーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定し

たところ 0.19% であった。

【0058】

実施例 5

実施例 3 で得られた乳化分散体の粒子径は U P A にて測定できなかったため、乳化分散体 5 g を 45 g のイオン交換水にて希釈し、界面活性剤濃度を実施例 1 と同様の 100 ppm とし、過硫酸アンモニウム 0.05 g を加えて、種重合として実施例 1 と同様の重合操作を 1 時間行なったところ、新たに得られた乳化分散体の濃度は 1.28% であり、粒子径は 31.3 nm であった、このことから粒子数は 4.5×10^{14} と計算された。希釈前の乳化分散体の粒子数は 4.5×10^{15} と計算された。

【0059】

実施例 6

実施例 4 で得られた乳化分散体の粒子径は U P A にて測定できなかったため、乳化分散体 1 g を 29 g のイオン交換水にて希釈し、界面活性剤濃度を実施例 1 と同様の 100 ppm とし、過硫酸アンモニウム 0.05 g を加えて、種重合として実施例 1 と同様の重合操作を 1 時間行なったところ、新たに得られた乳化分散体の濃度は 1.3% であり、粒子径は 33 nm であった、このことから粒子数は 3.9×10^{14} と計算された。希釈前の乳化分散体の粒子数は 1.2×10^{16} と計算された。

【0060】

実施例 7

1. 8 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 1010 g、Hostapur SAS 93 (クラリアントジャパン (株) 製、第二級アルカンサルフォネート Na 塩 ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m)(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)\text{CHSO}_3\text{Na}$, $m+n=14\sim 17$)) を 1.02 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 65 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 35 mol% からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込み、電磁式攪拌機で系を攪拌しながらオートクレーブ内温を 80℃ に昇温し、圧力が一定になるまで放置した。ついで、過硫酸アンモニウム 1.01 g をイオン交換水 5.00 g に溶かした水溶液を窒素ガスにて圧入して重合反応を開始した。その後、重合反応とともに圧力が低下した。重合反応は 3.5 時間行なった。

【0061】

重合反応終了後、残存モノマーを大気に放出し、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 0.24% であった。

【0062】

実施例 8

1. 8 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 942 g、また、実施例 7 で得られた乳化分散体内に残存している過硫酸アンモニウムを分解させるため、大気下で乳化分散体を 80℃ の温度で 12 時間、加熱処理を行なった乳化分散体を 52.08 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) 438 g と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) 132 g からなる混合ガスを 220 g 仕込み、電磁式攪拌機で系を攪拌しながらオートクレーブ内温を 80℃ に昇温し、圧力が一定になるまで放置した。ついで、マロン酸ジエチル 3.78 g と過硫酸アンモニウム 0.15 g を水 4.94 g に溶かした水溶液を窒素にて圧入して重合反応を開始した。重合反応が進行するとともに圧力が低下するので、圧力低下をヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 22 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 78 mol% からなる混合ガスをプランジャーポンプにて加えることによって補った。ヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 22 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 78 mol% からなる混合ガス 266 g を重合槽に仕込み、重合終了とした。

【0063】

重合反応終了後、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を U P A にて測定したところ 123.5 nm であった、また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させる

ことによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 26.55% であった。ML (1+10)、100℃ は 82.6 であった。GPC による、ポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量 21.4 万、数平均分子量 9.21 万であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数 (粒子数) を計算すると 2×10^{14} であった。また、実施例 7 の乳化分散体の粒子数は 3.8×10^{15} と計算された。また、得られた乳化分散体のムーニー粘度は、82.6 であった。

【0064】

比較例 1

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤として APFO (パーフルオロオクタン酸アンモニウム) を 0.0028 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 60 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 40 mol% からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウオーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 0.5 時間行なった。

【0065】

重合反応終了後、ウオーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 70.8 nm であった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 0.72% であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数 (粒子数) を計算すると 2.2×10^{13} であった。

【0066】

比較例 2

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤として APFO (パーフルオロオクタン酸アンモニウム) を 0.0216 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 60 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 40 mol% からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウオーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 0.5 時間行なった。

【0067】

重合反応終了後、ウオーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 71.1 nm であった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 0.7% であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数 (粒子数) を計算すると 2.1×10^{13} であった。

【0068】

比較例 3

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤として APFO (パーフルオロオクタン酸アンモニウム) を 0.215 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 60 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 40 mol% からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウオーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 0.5 時間行なった。

【0069】

重合反応終了後、ウオーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気

に放出し、得られた乳化分散体の粒子径をUPAにて測定したところ67.4nmであった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ0.82%であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水1gあたりの乳化分散体の個数(粒子数)を計算すると 2.9×10^{13} であった。

【0070】

比較例4

0.1Lの内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を50g、過硫酸アンモニウム(APS)を0.05g、界面活性剤としてAPFO(パーフルオロオクタン酸アンモニウム)を2.15g仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン(HFP)が60mol%と1,1-ジフルオロエチレン(VdF)が40mol%からなる混合ガスを1MPaになるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ80℃に温調された水平動型の攪拌機をもつウォーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は3分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は0.5時間行なった。

【0071】

重合反応終了後、ウォーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ3.57%であった。

【0072】

比較例5

比較例4で得られた乳化分散体の粒子径はUPAにて測定できなかったため、乳化分散体5gを45gのイオン交換水にて希釈し界面活性剤濃度で比較例3と同様の界面活性剤濃度とし、過硫酸アンモニウム0.05gを加えて、種重合として比較例3と同様の重合操作を0.5時間行なったところ、新たに得られた乳化分散体の濃度は8.32%であり、粒子径は33.9nmであった、このことから粒子数は 2.5×10^{15} と計算された。希釈前の乳化分散体の粒子数は 2.5×10^{16} と計算された。

【0073】

比較例6

1.8Lの内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を1000g、APFO(パーフルオロオクタン酸アンモニウム)を30g仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン(HFP)が65mol%と1,1-ジフルオロエチレン(VdF)が35mol%からなる混合ガスを2MPaになるように仕込み、電磁式攪拌機で系を攪拌しながらオートクレーブ内温を80℃に昇温し、圧力が一定になるまで放置した。ついで、過硫酸アンモニウム0.6gをイオン交換水5.00gに溶かした水溶液を窒素ガスにて圧入して重合反応を開始した。その後、重合反応とともに圧力が低下した。重合反応は0.5時間行なった。

【0074】

重合反応終了後、残存モノマーを大気に放出し、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ18%であった。

【0075】

比較例7

1.8Lの内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を968g、また、比較例6で得られた乳化分散体内に残存している過硫酸アンモニウムを分解させるため、大気下で乳化分散体を80℃の温度で12時間、加熱処理を行なった乳化分散体を22.2g仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン(HFP)438gと1,1-ジフルオロエチレン(VdF)132gからなる混合ガスを220g仕込み、電磁式攪拌機で系を攪拌しながらオートクレーブ内温を80℃に昇温し、圧力が一定になるまで放置した。ついで、マロン酸ジエチル3.78gと過硫酸アンモニウム0.15gを水5.0gに溶かした水溶液を窒素にて圧入して重合反応を開始した。重合反応が進行するとともに圧力が低下するので、圧力低下をヘキサフルオロプロピ

レン (HFP) が 22 mol % と 1, 1-ジフルオロエチレン (VdF) が 78 mol % からなる混合ガスをプランジャーポンプにて加えることによって補った。ヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 22 mol % と 1, 1-ジフルオロエチレン (VdF) が 78 mol % からなる混合ガス 266 g を重合槽に仕込み、重合終了とした。

【0076】

重合反応終了後、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 118 nm であった、また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 27 % であった。ML (1+10)、100 °C は 82.6 であった。GPC による、ポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量 20.5 万、数平均分子量 9.8 万であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数 (粒子数) を計算すると 2×10^{14} であった。また、比較例 6 の乳化分散体の粒子数は 1.1×10^{16} と計算された。

【0077】

比較例 8

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤として n-オクタンスルホン酸ナトリウムを 0.005 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 22 mol % と 1, 1-ジフルオロエチレン (VdF) が 78 mol % からなる混合ガスを 2.4 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80 °C に温調された水平動型の攪拌機をもつウォーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 1 時間行なった。

【0078】

重合反応終了後、ウォーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 105.9 nm であった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 3.11 % であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数 (粒子数) を計算すると 2.9×10^{13} であった。

【0079】

比較例 9

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤として n-オクタンスルホン酸ナトリウムを 0.05 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 22 mol % と 1, 1-ジフルオロエチレン (VdF) が 78 mol % からなる混合ガスを 2.4 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80 °C に温調された水平動型の攪拌機をもつウォーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 1 時間行なった。

【0080】

重合反応終了後、ウォーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 105.9 nm であった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 3.11 % であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数 (粒子数) を計算すると 2.9×10^{13} であった。

【0081】

比較例 10

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウムを 0.05 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 65 mol % と 1, 1-ジフルオロエチレン (VdF) が 35 mol % から

なる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウオーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 1.8 時間行なった。

【0082】

重合反応終了後、ウオーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 70.5 nm であった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 0.89% であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数（粒子数）を計算すると 2.7×10^{13} であった。

【0083】

比較例 11

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤として n-デカン硫酸ナトリウムを 0.05 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 65 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 35 mol% からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウオーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 1.5 時間行なった。

【0084】

重合反応終了後、ウオーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 84.5 nm であった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 1.0% であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数（粒子数）を計算すると 1.8×10^{13} であった。

【0085】

比較例 12

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤として n-デカン硫酸ナトリウムを 0.05 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 65 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 35 mol% からなる混合ガスを 1 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウオーターバスに沈め、重合反応を開始した。オートクレーブ内の圧力は 3 分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は 1.5 時間行なった。

【0086】

重合反応終了後、ウオーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径を UPA にて測定したところ 134.8 nm であった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ 2.5% であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水 1 g あたりの乳化分散体の個数（粒子数）を計算すると 1.1×10^{13} であった。

【0087】

比較例 13

0.1 L の内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水を 50 g、過硫酸アンモニウム (APS) を 0.05 g、界面活性剤として n-ウンデカン酸ナトリウムを 0.05 g 仕込み、十分に窒素および真空にて置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン (HFP) が 22 mol% と 1,1-ジフルオロエチレン (VdF) が 78 mol% からなる混合ガスを 2.4 MPa になるように仕込んだ。このオートクレーブを、あらかじめ 80℃ に温調された水平動型の攪拌機をもつウオーターバスに沈め、重合反応を開始

した。オートクレーブ内の圧力は3分後に一定となり、その後、重合反応とともに低下した。重合反応は1時間行なった。

【0088】

重合反応終了後、ウォーターバスからオートクレーブを取り出し、残存モノマーを大気に放出し、得られた乳化分散体の粒子径をUPAにて測定したところ60nmであった。また、乳化分散体の一部を蒸発乾固させることによって、乳化分散体の濃度を測定したところ0.5%であった。粒子径と乳化分散体の濃度より、水1gあたりの乳化分散体の個数(粒子数)を計算すると 2.5×10^{13} であった。

【0089】

実施例1～8、比較例1～13の界面活性剤の濃度と水1gあたりの乳化分散体の個数(粒子数)との関係を図1に示す。図1の中抜き丸は、シード重合を行っていない実施例1～4および7の乳化重合体の界面活性剤濃度と粒子数の関係をあらわし、中抜きの四角は、シード重合を行なった実施例5、6および8の乳化重合体の界面活性剤濃度と粒子数の関係をあらわす。また、図1の黒塗りの丸は、シード重合を行っていない比較例1～4、6および8～13の乳化重合体の界面活性剤濃度と粒子数の関係をあらわし、黒塗りの四角は、シード重合を行なった比較例5、7の乳化重合体の界面活性剤濃度と粒子数の関係をあらわす。矢印Aは、実施例3、4および7で得られた乳化分散体を用いて、実施例5、6および8でシード重合した場合における、界面活性剤濃度と粒子数との関係の変化を示す。一方、矢印Bは、比較例4、6で得られた乳化分散体を用いて、比較例5、7でシード重合した場合における、界面活性剤濃度と粒子数との関係の変化をあらわす。

【0090】

図1からわかるように、式(1)で示される界面活性剤の存在下で乳化重合を行なうことにより、少量の界面活性剤を添加するだけで、大幅に粒子数を増加させることができる。

【0091】

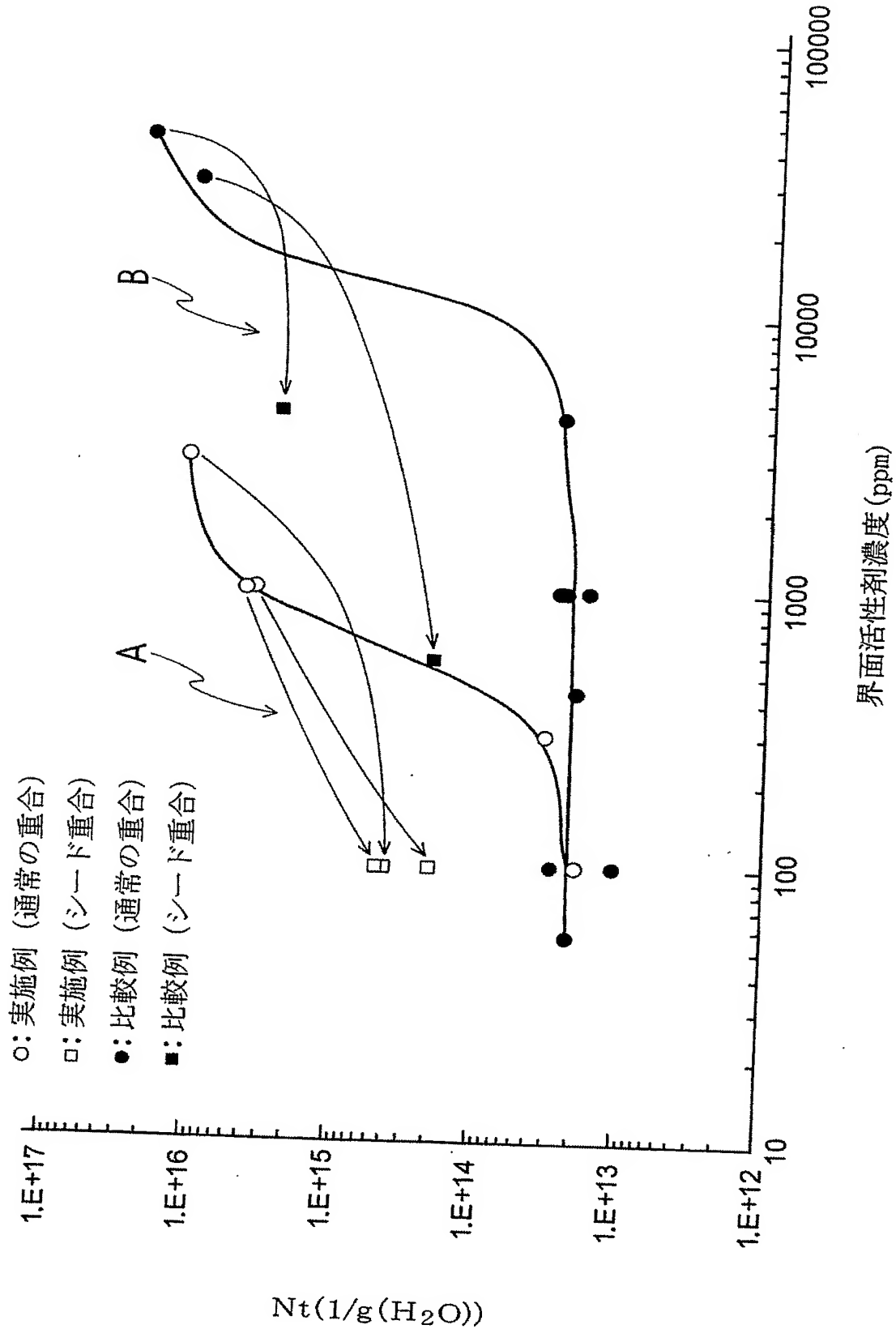
また、実施例1、5および6では、界面活性剤の濃度が100ppmであるが、シード重合をした実施例5、6では粒子数が 1.0×10^{14} 以上であるのに対し、通常の重合をした実施例1では粒子数が 2×10^{13} であり、シード重合をすることにより界面活性剤濃度が同じであっても大幅に粒子数が増加していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】実施例1～8、比較例1～13の界面活性剤の濃度と水1gあたりの乳化分散体の個数(粒子数)との関係を示す図である。

【書類名】 図面
【図 1】

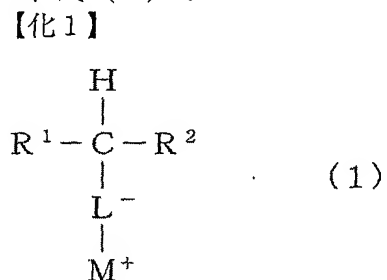


【書類名】要約書

【要約】

【課題】少量の界面活性剤の存在下で、生産効率よく、乳化重合を行なうことができ、かつ、界面活性剤により耐水性などの諸物性を低下させることなく、フルオロポリマーを製造することができる。

【解決手段】少なくとも一種のフルオロオレフィンを含むフルオロポリマーの製造方法であって、式(1)：



(式中、 R^1 および R^2 は合計炭素数2～25のアルキル基またはアルケニル基であって、それぞれ同じであっても異なってもよく、 L^- は SO_3^- または COO^- であらわされる基であり、 M^+ は1価のカチオンである)で示される界面活性剤の存在下で、乳化重合を行なうことからなるフルオロポリマーの製造方法。

【選択図】なし



特願 2 0 0 3 - 4 3 0 7 6 5

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
新規登録
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル
ダイキン工業株式会社